



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0035530
(43) 공개일자 2018년04월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B22F 9/24 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B22F 9/24 (2013.01)

B22F 2301/255 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0125739

(22) 출원일자 2016년09월29일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이재승

서울특별시 성북구 인촌로22길 6-3 고려대학교 안암캠퍼스 신소재공학부

오주환

경기도 의왕시 내손중앙로 11 의왕내손e편한세상 1112동 2404호

(74) 대리인

이동건

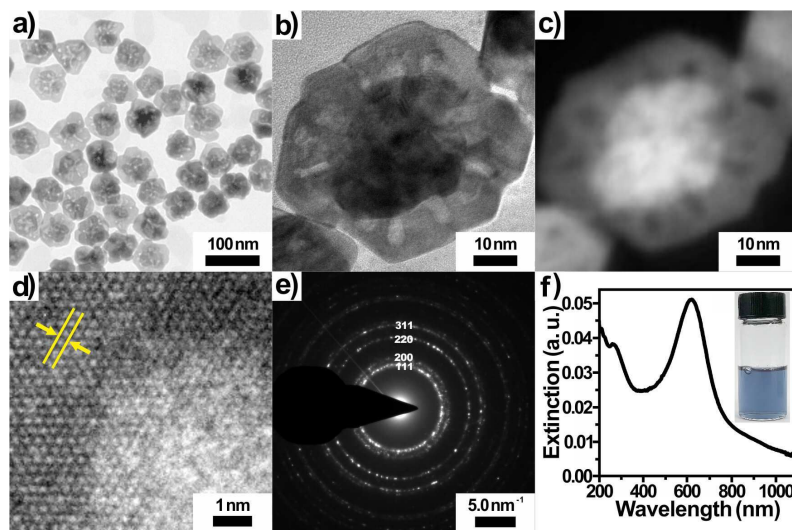
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 이중금속 나노 입자의 합성 방법

(57) 요약

이중금속 나노 입자의 합성 방법에 있어서, 용해된 은 전구체를 환원하여 은 시드 용액을 형성한다. 상기 은 시드 용액 내에 금 전구체 및 은 전구체를 공급하여, 상기 금 전구체 및 은 전구체를 각각 환원시킨다. 상기 금 전구체 및 은 전구체가 환원된 상기 은 시드 용액으로부터 원심분리 공정을 통하여 이중금속 나노 입자를 획득한다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

은 전구체가 용해된 은 시드 용액을 형성하는 단계:

상기 은 시드 용액 내에 금 전구체 및 은 전구체를 공급하여, 상기 금 전구체 및 은 전구체를 각각 환원시키는 단계; 및

상기 금 전구체 및 은 전구체가 환원된 상기 은 시드 용액으로부터 원심분리 공정을 통하여 이중금속 나노 입자를 획득하는 단계를 포함하는 이중금속 나노 입자의 합성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이중금속 나노 입자의 합성 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 내부에 공동이 형성된 금 및 은으로 이루어진 이중금속 나노 입자의 합성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금/은 이중금속 나노입자들은 구조에 따라 독특한 화학적, 물리적 성질을 보이기 때문에 다양한 구조의 나노입자 형성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 현재까지 보고된 금/은 이중금속 나노입자들은 예시적으로 나노선 (nanorod), 나노판 (nanoplate), 나노틀 (nanoframe), 공동구조 (hollow structure) 및 코어셸(core-shell) 구조를 가지고 있다.

[0004] 하지만, 지금까지 보고된 이중금속 나노입자들은 (1) 좁은 금속 조성영역에서만 합성 가능하며, (2) 희생 템플릿 (sacrificial template) 혹은 구조 유도제 (structure-directing agent)를 요구하며 (3) 높은 합성 온도 및 (4) 갈바닉 교환 반응 (galvanic replacement) 이용 시 금속간의 고유한 산화 환원 전위를 고려해야한다는 단점이 있다.

[0005] 뿐만 아니라, 이중금속 나노입자 내에 수 나노미터 크기의 공동(구멍)을 규칙적으로 생성시키며 합성하는 기술은 아직까지 개발된 적이 없는 상황이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 희생 템플릿 (sacrificial template)이나 구조 유도제 (structure-directing agent)를 이용하지 않고 상온에서 금과 은의 동시 환원 반응을 이용하여 그 내부에 공동이 존재하는 이중금속 나노 입자를 합성하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 이중금속 나노 입자의 합성 방법에 있어서, 용해된 은 전구체를 환원하여 은 시드 용액을 형성한다. 상기 은 시드 용액 내에 금 전구체 및 은 전구체를 공급하여, 상기 금 전구체 및 은 전구체를 각각 환원시킨다. 상기 금 전구체 및 은 전구체가 환원된 상기 은 시드 용액으로부터 원심분리 공정을 통하여 이중금속 나노 입자를 획득한다.

발명의 효과

[0008] 본 발명의 실시예들에 따른 시드 매개 합성법(seed-mediated synthesis method)에 따르면, 종래에 비해 희생 템플릿 (sacrificial template)이나 구조 유도제 (structure-directing agent)를 사용하지 않으며 상온에서 환원 반응이 일어나기 때문에 용이한 공정과 함께 높은 재현성을 가질 수 있다.

[0009] 또한 해당 이중금속 나노 입자 내에 공동들이 형성됨에 따라, 표면 증강 라만 산란 (SERS: surface-enhanced raman spectroscopy) 을 위한 강한 국소전기장(hot spot)을 제공함으로써, 생화학 분야에 본 기술이 응용될 수 있다.

[0010] 나아가, 이중금속 나노 입자 내에 포함된 금은 우수한 화학적 안정성을 가짐에 따라, 이중금속 나노 입자는 우수한 내부식성을 가질 수 있다.

[0011] 또한, 이중금속 나노 입자는, 식각액 (etchant) 중 하나인 과산화수소 (H_2O_2)가 존재하는 환경에서 산화환원 촉매 (redox catalyst)로서 기능할 수 있다. 한편, 이중금속 나노 입자의 표면은 단일 가닥 DNA(ss-DNA)로 표면 기능화가 가능하며, 표면 기능화된 나노입자들에 대한 가역적인 조립과 분해가 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 이중금속 나노 입자들에 대한 투과전자현미경사진, 주사투과전자현미경 사진, 선택영역 전자 회절 사진 및 흡광도 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 이중금속 나노 입자들에 대한 투과전자현미경 사진 및 원소 매핑 사진이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 이중금속 나노 입자들에 대한 화학적 안정성을 나타내는 투과전자현미경 사진 및 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 이중금속 나노 입자들의 촉매 기질 과의 반응 전후의 흡광도를 나타내는 그래프들이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 이중금속 나노 입자들 표면의 개질 전후의 투과전자현미경사진 및 그래프들이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 이중금속 나노 입자들에 대한 표면 증강 라만 산란도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 첨부된 도면에 있어서, 대상물들의 크기와 양은 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대 또는 축소하여 도시한 것이다.

[0014] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0015] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0016] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0017] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0018] 본 발명의 실시예들에 따른 이중금속 나노 입자의 합성 방법에 따르면, 먼저, 은 전구체가 용해된 은 시드 용액

을 형성한다. 이후, 상기 은 시드 용액 내에 금 전구체 및 은 전구체를 공급하여, 상기 금 전구체 및 은 전구체를 각각 환원시킨다. 이후, 상기 금 전구체 및 은 전구체가 환원된 상기 은 시드 용액으로부터 원심분리 공정을 통하여 이중금속 나노 입자를 획득한다.

[0019] 실시예

[0020] 제1단계; 은 시드 용액 (silver seed solution) 제조

[0021] 구연산 삼나트륨 (2.5 mM, 5 mL), 폴리(소듐 4-스티렌설포네이트) (0.05 g/L, 0.25 mL), 수소화붕소나트륨 (10 mM, 0.3 mL) 혼합 용액을 교반하면서 질산화는 수용액 (0.5 mM, 5 mL)을 2 mL/min 의 속도로 주입하여 은 시드 용액을 제조한다.

[0022] 제2단계; 금/은 이중금속 나노 입자 (Au/Ag bimetallic nanoplate particle) 합성

[0023] 제1 단계에서 제조된 은 시드 용액 (0.02 mL), 아스코르빈산 (10 mM, 0.075 mL), 물 (5 mL) 혼합물을 교반하면서 금, 은 전구체 혼합액 ((질산화는 0.5 mM, 1.8 mL), (금산 삼수화물 수용액 (0.5 mM, 1.2 mL))을 2 mL/min 의 속도로 주입한다. 이후, 상기 전구체 혼합액을 모두 주입한 후, 구연산 삼나트륨 수용액 (25 mM, 0.5 mL)을 첨가하고 원심분리를 거쳐 이중금속 나노 입자를 수득한다.

[0024] 실험예들

[0025] [실험예 1]

[0026] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 이중금속 나노 입자들에 대한 투과전자현미경사진, 주사투과전자현미경 사진, 선택영역 전자 회절 사진 및 흡광도 그래프이다.

[0027] 도 1을 참고하면, 상기 실시예를 통해 얻어진 금, 은 이중금속 나노 입자들의 투과전자현미경 (TEM: transmission electron microscope) 및 주사투과전자현미경 (STEM: scanning transmission electron microscope) 사진을 도 1a-1c에 나타내었다.

[0028] 상기 제조된 이중금속 나노 입자는 약 55 nm의 평균 지름을 가진다. 해당 나노 입자의 근접 촬영을 통해 공동 안에 금속 원자의 격자가 없는 것을 확인할 수 있다. 이를 통하여 나노 입자 내에 공동이 형성되어 있음을 확인할 수 있다.(도 1d 참조)

[0029] 한편, 도 1a 영역의 선택영역 전자 회절 (SAED: selected electron area diffraction) 패턴은 해당 나노입자의 다결정성을 나타낸다.(도 1e 참조) 수득한 나노 입자의 흡광도를 측정한 결과, 615 nm에서 최대 피크를 보임을 알 수 있다.(도 1f 참조)

[0030] [실험예 2]

[0031] 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 이중금속 나노 입자들에 대한 투과전자현미경 사진 및 원소 매핑 사진이다.

[0032] 도 2를 참조하면, 상기 실시예를 통해 얻어진 금, 은 이중금속 나노입자를 에너지 분산형 X선 분석법(Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX) 을 이용해 해당 입자의 투과전자현미경 (TEM) 및 원소 맵핑 (elemental mapping) 사진을 얻었다. 금과 은 원자들이 이중금속 나노 입자의 전 영역에 고르게 분산되어 있음이 확인된다.

[0033] [실험예 3]

[0034] 도 3은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 이중금속 나노 입자들에 대한 화학적 안정성을 나타내는 투과전자현미경 사진 및 그래프이다.

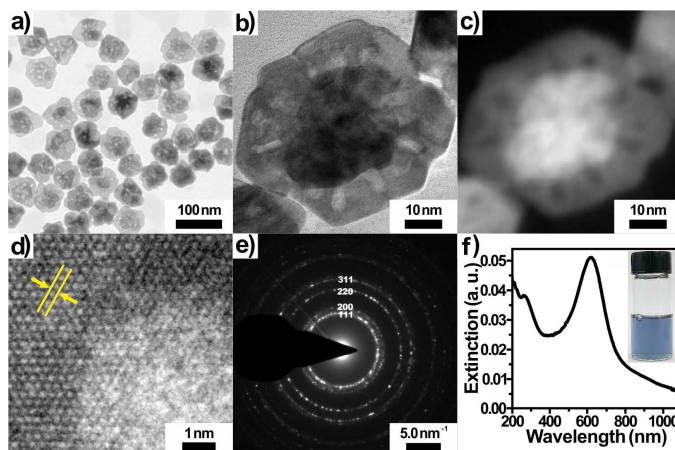
[0035] 도 3을 참조하면, 상기 실시예를 통해 얻어진 금, 은 이중금속 나노입자(도 3a)의 화학적 안정성을 확인하기 위해 5 M 과산화수소 수용액 (H_2O_2) 에 각각 72시경과 후(도 3b), 2주 경과 후 (도 3c)의 이중금속 나노입자에 대한 투과전자현미경 (TEM) 사진을 얻었다. 과산화수소 반응 전, 후의 입자들 모두 동일한 형태를 보임을 알 수 있다.

[0036] 한편, 추가적으로 위의 나노입자들의 흡광 스펙트럼 변화를 확인한 결과 모두 615 nm에서 최대 피크를 가짐을 알 수 있다.(도 3d 참조) 반면에 같은 크기의 은 나노판(비교예1)은 과산화수소와의 반응 즉시 녹아버렸으며 해당 흡광 스펙트럼의 변화를 도 3d에 도시되어 있다.

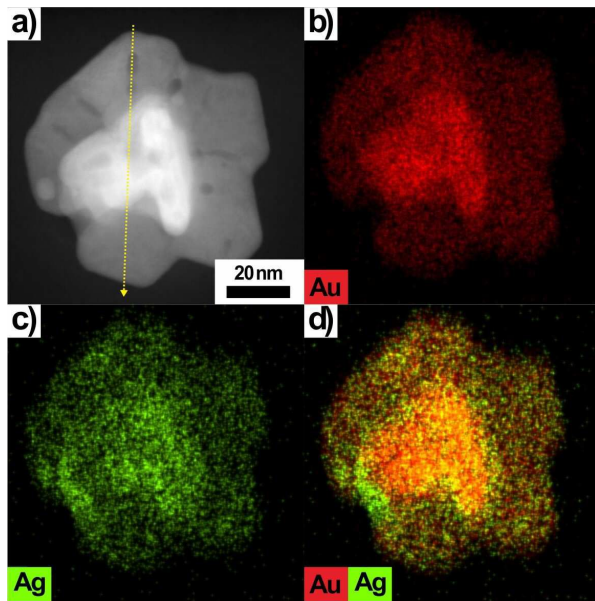
- [0037] [실험예 4]
- [0038] 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 이중금속 나노 입자들의 촉매 기질 과의 반응 전후의 흡광도를 나타내는 그래프들이다.
- [0039] 상기 실시예를 통해 얻어진 금, 은 이중금속 나노 입자의 산화환원 촉매적 특성을 확인하기 위하여 광학적 특성이 있는 촉매 기질과의 반응을 통해 반응 전후의 흡광도 변화를 측정하였다. 산화 촉매 특성을 보기위하여 OPD (*o*-phenylenediamine), ODA (*o*-dianisidine), ABTS (2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid)를, 환원 촉매 특성을 보기 위하여 (4-NPh) 4-nitrophenol을 이용하였다.
- [0040] 도 4를 참조하면, 해당 나노입자 존재시 산화 촉매 기질들의 흡광 스펙트럼의 전후 변화(도 4a)와 촉매 반응 동안 각 촉매 기질들의 흡광 최대 피크의 변화를 추적하여 도 4b에 도시되어 있다. 또한 촉매 반응 전후 사진을 도 4b inset에 제시하였다. 한편, 환원 촉매 특성의 경우 시간에 따른 전체 흡광 스펙트럼(도 4c) 및 흡광 최대 피크(도 4d) 의 변화를 추적하여 도시되어 있다. 또한 촉매 반응 전후 사진을 도 4d inset에 제시되어 있다.
- [0041] [실험예 5]
- [0042] 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 이중금속 나노 입자들 표면의 개질 전후의 투과전자현미경사진 및 그래프들이다.
- [0043] 상기 실시예의 과정을 통해 얻어진 금, 은 이중금속 나노 입자의 표면을 thiol기가 달려있는 ss-DNA를 이용하여 개질할 수 있었다. 개질 전 (도 5a) 및 개질 후 (도 5b)의 투과전자현미경 사진이 도시되어 있다.
- [0044] 도 5를 참조하면, 은 나노입자의 표면을 thiol-DNA로 개질할 때 볼 수 있는 Thiol 그룹에 의한 시각 현상 없이 본 형태를 유지하는 것을 확인할 수 있다. 각각 상보적인 DNA가 개질된 금, 은 이중금속 나노입자들은 가역적인 조립 및 분해가 가능하며, 기존의 DNA가 개질된 귀금속 나노입자들의 거동처럼 염의 농도에 따른 melting temperature 상승이 관찰된다.(도 5c 참조)
- [0045] [실험예 6]
- [0046] 도 6은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 이중금속 나노 입자들에 대한 표면 증강 라만 산란도를 나타낸 그래프이다.
- [0047] 상기 실시예를 통해 얻어진 금, 은 이중금속 나노입자의 표면증강 라만 산란 (SERS: surface-enhanced raman spectroscopy) 성질을 확인하기 위해 비슷한 크기를 가졌지만 nanopore가 없는 구형 금 나노입자, 은 나노입자를 도입하여 표면증강 라만 산란 신호를 비교하고 있다. 세 종류의 입자 모두 표면 증강 라만 산란 활성 분자 (1,4-benzenedithiol)를 흡착 시킨 후 표면증강 라만 신호를 측정하였다. 오직 금, 은 이중금속 나노 입자들만이 복수의 Raman shift frequency에서 강한 표면증강 라만 산란 신호를 보였다.(도 6a 참조). 1555 cm^{-1} 에서의 표면증강 라만 산란 신호의 세기를 정량적으로 비교하여 도 6b에 도시되어 있다.

도면

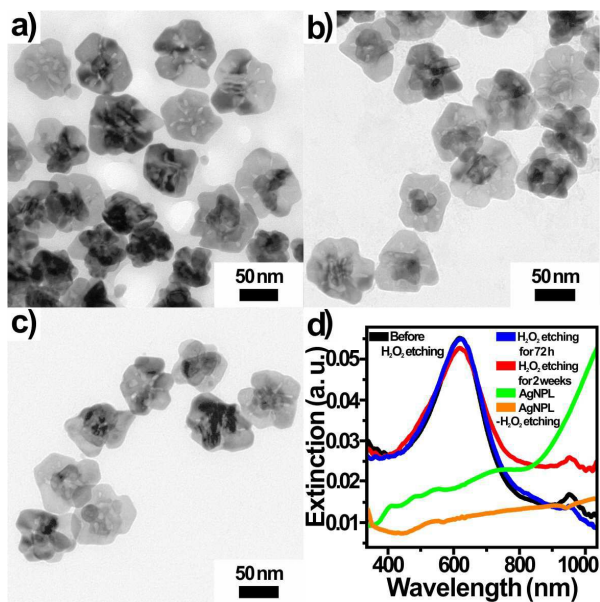
도면1



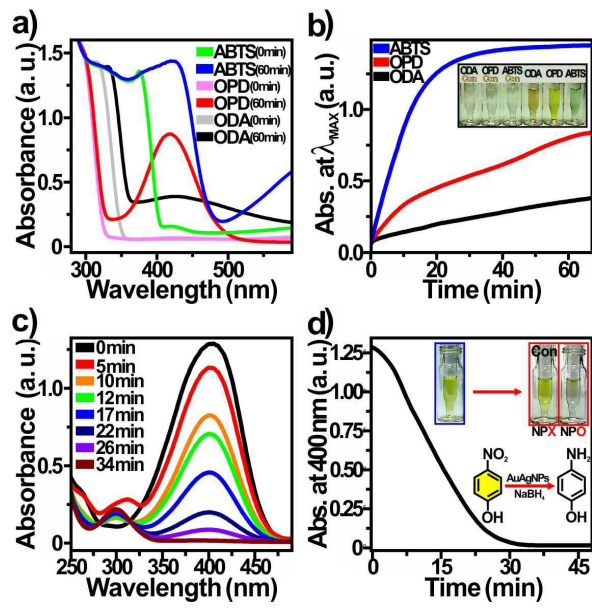
도면2



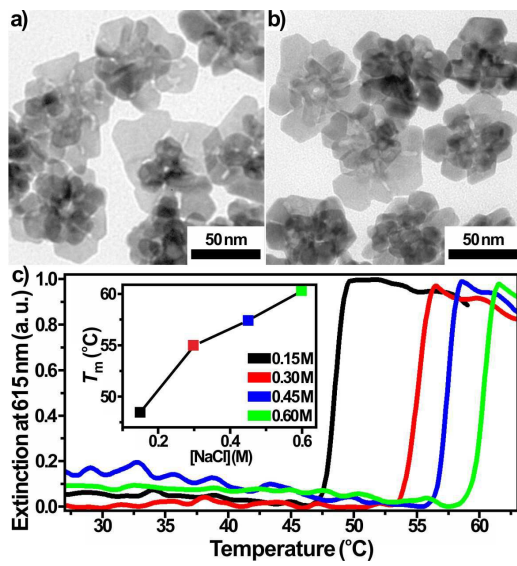
도면3



도면4



도면5



도면6

